

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169586

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl. C08G 77/20

(21)Application number : 11-343496

(71)Applicant : WACKER CHEMIE GMBH

(22)Date of filing : 02.12.1999

(72)Inventor : HERZIG CHRISTIAN

(30)Priority

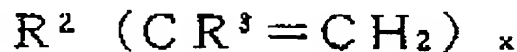
Priority number : 98 19856115 Priority date : 04.12.1998 Priority country : DE

(54) ALKENYLATED SILOXANE COPOLYMER, ITS PRODUCTION, CROSSLINKABLE COMPOSITION CONTAINING THE SILOXANE COPOLYMER, USE OF THE COMPOSITION, SILOXANE COPOLYMER HAVING HYDROGEN ATOM BOUND TO Si, AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an alkenylated copolymer at a low temperature in a short time by reacting a compound having three aliphatic double bonds with an organosiloxane in the presence of a catalyst, reacting the obtained hydrocarbon-siloxane copolymer with an α, ω -dialkenylsiloxane polymer in the presence of a catalyst, and equilibrating the obtained siloxane copolymer with an organopolysiloxane.

SOLUTION: This compound having three aliphatic double bonds is represented by the formula (wherein R² is a trivalent or tetravalent hydrocarbon group; R³ is H or alkyl; and x is 3 or 4). An organosiloxane has terminal hydrogen atoms bound to an Si atom. A catalyst serves to accelerate the addition of the hydrogen atoms bound to an Si atom onto the aliphatic double bonds. The ratio of the hydrogen atoms bound to an Si atom in the organosiloxane to aliphatic double bonds in the compound is (1.3 to 10):1. The ratio of the aliphatic double bonds in the α, ω -dialkenylsiloxane polymer used to the hydrogen atoms bound to an Si atom in the hydrocarbon-siloxane copolymer used is (1.2 to 10):1. A crosslinkable composition is obtained which is suitable for the production of a coating capable of rejecting a tacky material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3120081

[Date of registration] 13.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-169586
(P2000-169586A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 77/20

識別記号

F I
C 0 8 G 77/20

テマコード* (参考)

審査請求 有 請求項の数17 OL (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-343496

(22) 出願日 平成11年12月2日 (1999.12.2)

(31) 優先権主張番号 1 9 8 5 6 1 1 5 . 6

(32) 優先日 平成10年12月4日 (1998.12.4)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390008969

ワツカー-ケミー ゲゼルシャフト ミツ
ト ベシユレンクテル ハフツング
WACKER-CHEMIE GESEL
LSCHAFT MIT BESCHRA
NKTER HAFTUNG
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンス-
ザイデル-ブラッツ 4

(72) 発明者 クリスティアン ヘルツィッヒ
ドイツ連邦共和国 ヴァーギング アム
ゼー ルートヴィッヒ-フェルバー-シュ
トラーセ 16

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 アルケニル基を有するシロキサンコポリマー、その製造方法、該シロキサンコポリマーを含有する架橋性組成物、該組成物の使用、S i 結合水素原子を有するシロキサンコポリマー、およびそ

(57) 【要約】

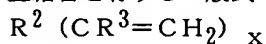
【課題】 アルケニル基を有するシロキサンコポリマーを提供する。

【解決手段】 第一工程で、一般式1: $R^2 (CR^3=C H_2)_x$ [式中、 R^2 、 R^3 、 x は、請求項1に記載のものを表す] の化合物と、末端のS i 結合水素原子を有するオルガノシロキサン2とを、触媒3の存在下で反応させ、その際、オルガノシロキサン2中のS i 結合水素対有機化合物1中の脂肪族二重結合の使用比は1.3~10であり、第二工程でこうして得られた炭化水素-シロキサンコポリマーと α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4とを、触媒3の存在下で反応させ、その際 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4中の脂肪族二重結合対炭化水素-シロキサンコポリマー中のS i 結合水素の使用比1.2~10のであり、かつ場合により第三工程で、こうして得られたシロキサンコポリマーをオルガノポリシロキサン5で平衡させる。

【効果】 粘着物質拒絶性被覆の製造に適切な架橋性組成物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルケニル基を有するシロキサンコポリマーにおいて、第一工程で、少なくとも3つの脂肪族二重結合を有する一般式：



〔式中、

R^2 は、基1つあたり1～25個の炭素原子を有する三価または四価の炭化水素基あるいは三価または四価のシラン基を表し、

R^3 は、水素原子またはアルキル基を表し、

x は、3または4を表す〕の化合物1と、末端のSi結合水素原子を有するオルガノシロキサン2とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下で反応させ、その際、オルガノシロキサン2中のSi結合水素対有機化合物1中の脂肪族二重結合の使用比は1.3～1.0であり、

第二工程で、こうして得られたSi結合水素原子を有する炭化水素-シロキサンコポリマーと、 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下で反応させ、その際、 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4中の脂肪族二重結合対炭化水素-シロキサンコポリマー中のSi結合水素の使用比は1.2～1.0であり、かつ場合により第三工程で、こうして得られたアルケニル基を有するシロキサンコポリマーを、末端トリオルガノシロキシ基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、末端ヒドロキシル基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、ヒドロキシル基を有していてもよい分枝鎖状オルガノポリシロキサン、環状オルガノポリシロキサンおよびジオルガノシロキサン単位とモノオルガノシロキサン単位とからなる混合ポリマーからなる群から選択されたオルガノポリシロキサン5で平衡させることにより製造することができる、アルケニル基を有するシロキサンコポリマー。

【請求項2】 オルガノシロキサン2として、一般式：



〔式中、

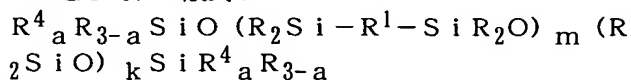
R は、基1つあたり1～6個の炭素原子を有し、ハロゲン化されていてもよい、同じか、または異なった炭化水素基を表し、かつ n は、0または整数を表す〕のオルガノシロキサンを使用する、請求項1記載のアルケニル基を有するシロキサンコポリマー。

【請求項3】 有機化合物1として、式中で R^2 が、基1つあたり1～25個の炭素原子を有する三価の炭化水素基を表し、かつ x が、3の値を表す化合物を使用する、請求項1または2記載のアルケニル基を有するシロキサンコポリマー。

【請求項4】 有機化合物1として、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンを使用する、請求項1から3までのいずれか1項記載のアルケニル基を有するシロキサン

コポリマー。

【請求項5】 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4として、一般式：



〔式中、

R は上記のものを表し、

R^1 は、基1つあたり2～10個の炭素原子を有するアルキレン基あるいは二価のシラン基またはシロキサン基を表し、

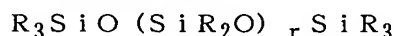
R^4 は、2～10個の炭素原子を有し、末端がオレフィン性不飽和の基を表し、かつ a は、同じか、または異なり、0または1であり、平均0.7～1.0であり、

m は、0であるか、または1～10の整数であり、

k は、0であるか、または1～1000の整数である〕のポリマーを使用する、請求項1から4までのいずれか1項記載のアルケニル基を有するシロキサンコポリマー。

【請求項6】 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4として、 α 、 ω -ジビニルポリジメチルシロキサンを使用する、請求項1から5までのいずれか1項記載のアルケニル基を有するシロキサンコポリマー。

【請求項7】 第三工程で、オルガノポリシロキサン5、有利には一般式：

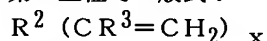


〔式中、

R は、基1つあたり1～6個の炭素原子を有し、ハロゲン化されていてもよい、同じか、または異なった炭化水素基を表し、かつ r は、0または1～1500、有利には10～300の値の整数を表す〕の末端トリオルガノシロキシ基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサンを用いて平衡させる、請求項1から6までのいずれか1項記載のアルケニル基を有するシロキサンコポリマー。

【請求項8】 請求項1から7までのいずれか1項記載のアルケニル基を有するシロキサンコポリマーの製造方法において、

第一工程で一般式：



〔式中、

R^2 は、基1つあたり1～25個の炭素原子を有する三価または四価の炭化水素基あるいは三価または四価のシラン基を表し、

R^3 は、水素原子または基1つあたり1～6個の炭素原子を有するアルキル基を表し、かつ x は、3または4を表す〕の、少なくとも3つの脂肪族二重結合を有する化合物1と、末端のSi結合水素原子を有するオルガノシロキサン2とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下に反応させ、その際、オルガノシロキサン2中のSi結合水素対有機化合物1中の

脂肪族二重結合の使用比は1.3～1.0であり、第二工程で、こうして得られたSi結合水素原子を有する炭化水素-シロキサンコポリマーと、 α , ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下に反応させ、その際、 α , ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4中の脂肪族二重結合対炭化水素-シロキサンコポリマー中のSi結合水素の使用比は1.2～1.0であり、かつ場合により第三工程で、こうして得られたアルケニル基を有するシロキサンコポリマーを、末端トリオルガノシロキシ基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、末端ヒドロキシル基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、ヒドロキシル基を有していてもよい分枝鎖状のオルガノポリシロキサン、環式オルガノポリシロキサンおよびジオルガノシロキサン単位とモノオルガノシロキサン単位とからなる混合ポリマーからなる群から選択されたオルガノポリシロキサン5を用いて平衡させることを特徴とする、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーの製造方法。

【請求項9】 プロセスを有機溶剤中で実施する、請求項8記載の方法。

【請求項10】 以下のもの：

(A) 請求項1から7までのいずれか1項記載のアルケニル基を有するシロキサンコポリマー、

(B) 少なくとも2個のSi結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、および

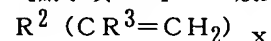
(C) 脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒を含有している架橋性組成物。

【請求項11】 (D) 抑制剤を含有している、請求項10記載の架橋性組成物。

【請求項12】 (E) 溶剤を含有している、請求項10または11記載の架橋性組成物。

【請求項13】 粘着物質拒絶性被覆を製造するための請求項10から12までのいずれか1項記載の組成物の使用。

【請求項14】 一般式：



〔式中、

R^2 は、基1つあたり1～25個の炭素原子を有する三価または四価の炭化水素基あるいは三価または四価のシラン基を表し、

R^3 は、水素原子または基1つあたり1～6個の炭素原子を有するアルキル基を表し、かつxは、3または4を表す〕の、少なくとも3個の脂肪族二重結合を有する有機化合物1と、末端のSi結合水素原子を有するオルガノシロキサン2とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下に反応させ、その際、オルガノシロキサン2中のSi結合水素対有機化合物1中の脂肪族二重結合の使用比は1.3～1.0であることにより製造可能なSi結合水素原子を有するシロキサン

コポリマー。

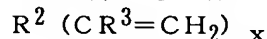
【請求項15】 一般式：



〔式中、

Rは、基1つあたり1～6個の炭素原子を有し、ハロゲン化されていてもよい、同じか、または異なった炭化水素基を表し、かつnは、6～2000の整数を表す〕のオルガノポリシロキサン2を使用する、請求項14記載のSi結合水素原子を有するシロキサンコポリマー。

【請求項16】 第一工程で一般式：

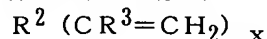


〔式中、 R^2 は、基1つあたり1～25個の炭素原子を有する三価または四価の炭化水素基あるいは三価または四価のシラン基を表し、

R^3 は、水素原子または基1つあたり1～6個の炭素原子を有するアルキル基を表し、かつxは、3または4を表す〕の、少なくとも3つの脂肪族二重結合を有する有機化合物1と、末端のSi結合水素原子を有するオルガノシロキサン2とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下に反応させ、その際、オルガノシロキサン2中のSi結合水素対有機化合物1中の脂肪族二重結合の使用比は1.3～1.0であり、かつ第二工程で、こうして得られたSi結合水素原子を有するシロキサンコポリマーを、末端トリオルガノシロキシ基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、末端ヒドロキシル基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、ヒドロキシル基を有していてもよい分枝鎖状のオルガノポリシロキサン、環式オルガノポリシロキサンおよびジオルガノシロキサン単位とモノオルガノシロキサン単位とからなる混合ポリマーからなる群から選択されたオルガノポリシロキサン5を用いて平衡させることにより製造可能なSi結合水素原子を有するシロキサンコポリマー。

【請求項17】 請求項1から7までのいずれか1項記載のアルケニル基を有するシロキサンコポリマーの製造方法において、

第一工程で一般式：



〔式中、

R^2 は、基1つあたり1～25個の炭素原子を有する三価または四価の炭化水素基あるいは三価または四価のシラン基を表し、

R^3 は、水素原子または基1つあたり1～6個の炭素原子を有するアルキル基を表し、かつxは、3または4を表す〕の、少なくとも3つの脂肪族二重結合を有する有機化合物1と、末端のSi結合水素原子を有するオルガノシロキサン2とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下に反応させ、その際、オルガノシロキサン2中のSi結合水素対有機化合物1中の脂肪族二重結合の使用比は1.3～1.0であり、か

つ第二工程で、こうして得られたSi結合水素原子を有するシロキサンコポリマーを、末端トリオルガノシロキシ基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、末端ヒドロキシ基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、ヒドロキシ基を有していてもよい分枝鎖状のオルガノポリシロキサン、環式オルガノポリシロキサンおよびジオルガノシロキサン単位とモノオルガノシロキサン単位からなる混合ポリマーからなる群から選択されたオルガノポリシロキサン5を用いて平衡させ、かつ第三工程で、こうして得られたSi結合水素原子を有する炭化水素-シロキサンコポリマーと、 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下に反応させ、その際、 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4中の脂肪族二重結合対炭化水素-シロキサンコポリマー中のSi結合水素の使用比は1.2~10であることを特徴とする、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーならびにその製造方法に関する。さらに本発明は、アルケニル基を有するシロキサンコポリマー、Si結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンおよび触媒を含有する架橋性の組成物、ならびに粘着物質拒絶性被覆を製造するための該組成物の使用に関する。

【0002】

【従来の技術】US-A5,241,034号には、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーが記載されており、これは2個、3個または4個の末端の脂肪族二重結合を有する有機化合物と、Si結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンとを、ヒドロシリル化触媒の存在下で反応させることにより製造される。この場合、オルガノポリシロキサンプロックが炭化水素架橋を介して結合しているコポリマーが得られる。

【0003】DE4123423号によれば、少なくとも2つのアルケニル基を有する分枝鎖状のアルケニルシロキサンポリマーが製造される。重付加のために使用されるシロキサン（最終段階）は、最大2つの末端SiH基を有しており、その一方で本発明による前駆物質はその分枝のために3個以上を有している。

【0004】DE19646642号によるアルケニルシロキサンは、一般構造 $RSiO_{3/2}$ の平衡化されたT単位によりその分枝を獲得する。

【0005】DE19548474号による分枝鎖状のビニルシロキサンは、式 $O_{1/2}R_2SiYRSiO$ のT単位を有している。

【0006】DE19522144号には、最大6個のSi原子のシロキサンセグメントを有する分枝鎖状のS

iH前駆物質が記載されており、これをシロキサン単位を有していない過剰量の α 、 ω -ジエンと反応させる。

【0007】DE19629053号で請求されているポリマーは、シロキサンセグメントに不飽和の末端基を有しており、これは有機分枝単位に直接結合している。該製造方法は、複雑な加水分解工程およびハロゲンシランの使用を含んでいる。

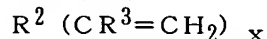
【0008】DE19627022号は、有機分枝単位を有しておらず、通例のシロキシ構造を $RSiO_{3/2}$ もしくは $SiO_{4/2}$ として含有しているポリマーを記載している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、短い時間でできる限りわずかな加熱で、または外部加熱を一切行わずに低温における出発成分の反応を可能にする容易な方法で製造できる、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーを提供することである。さらに合成生成物を、Si結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを用いて、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒の存在下で、急速に架橋させるべきである。さらに、同じ反応性の分子1個あたり3個以上の末端アルケニル基をそれぞれシロキサン鎖の末端に有しており、かつその合成が、式 $RSiO_{3/2}$ もしくは $SiO_{4/2}$ のT単位および/またはQ単位の平衡による組み込みがなくても、特に高価な α 、 ω -ジエンを用いずに行うことができる、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーを提供するという課題が生じた。さらに粘着物質拒絶性被覆の製造に適切な架橋性組成物を提供するという課題が生じた。

【0010】

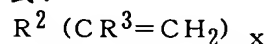
【課題を解決するための手段】前記課題は本発明により、第一工程で、少なくとも3つの脂肪族二重結合を有する一般式：



【式中、 R^2 は、有利には基1つあたり1~25個の炭素原子を有する三価または四価の炭化水素基を表し、 R^3 は、水素原子または有利には基1つあたり1~6個の炭素原子を有するアルキル基を表し、かつxは、3または4を表す】の化合物1と、末端のSi結合水素原子を有するオルガノシロキサン2とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下で反応させ、その際、オルガノシロキサン2中のSi結合水素対有機化合物1中の脂肪族二重結合の使用比は1.3~10、有利には1.5~5であり、第二工程で、こうして得られたSi結合水素原子を有する炭化水素-シロキサンコポリマーと、 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下で反応させ、その際、 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4中の脂肪族二重結合対シロキサンコポリマー中のSi結合水素の使用比は

1. 2~10、有利には1. 5~10であり、かつ場合により第三工程で、こうして得られたアルケニル基を有するシロキサンコポリマーを、末端トリオルガノシロキシ基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、末端ヒドロキシル基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、場合によりヒドロキシル基を有する分枝鎖状オルガノポリシロキサン、環式オルガノポリシロキサンおよびジオルガノシロキサン単位とモノオルガノシロキサン単位とからなる混合ポリマーからなる群から選択されたオルガノポリシロキサン5を用いて平衡させることにより製造することができる、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーにより解決される。

【0011】さらに本発明の対象は、第一工程で一般式：



〔式中、 R^2 は、有利には基1つあたり1~25個の炭素原子を有する三価または四価の炭化水素基あるいは三価または四価のシラン基を表し、 R^3 は、水素原子または有利には基1つあたり1~6個の炭素原子を有するアルキル基を表し、かつxは、3または4を表す〕の、少なくとも3つの脂肪族二重結合を有する化合物1と、末端のSi結合水素原子を有するオルガノシロキサン2とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下に反応させ、その際、オルガノシロキサン2中のSi結合水素対有機化合物1中の脂肪族二重結合の使用比は1. 3~10、有利には1. 5~5であり、第二工程で、こうして得られたSi結合水素原子を有する炭化水素-シロキサンコポリマーと、 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4とを、脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3の存在下に反応させ、その際、 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4中の脂肪族二重結合対シロキサンコポリマー中のSi結合水素の使用比は1. 2~10、有利には1. 5~10であり、かつ場合により第三工程で、こうして得られたアルケニル基を有するシロキサンコポリマーを、末端トリオルガノシロキシ基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、末端ヒドロキシル基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、場合によりヒドロキシル基を有する分枝鎖状のオルガノポリシロキサン、環式オルガノポリシロキサンおよびジオルガノシロキサン単位とモノオルガノシロキサン単位とからなる混合ポリマーからなる群から選択されたオルガノポリシロキサン5を用いて平衡させることを特徴とする、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーの製造方法である。

【0012】本発明による、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーでは、シロキサンプロックが有利には炭化水素架橋を介して相互に結合しており、ここから炭化水素-シロキサン-ブロック構造が生じる。アルケニル基を有するシロキサンコポリマーの構造は、冒頭で引用したUS-A 5, 241, 034号に記載されてお

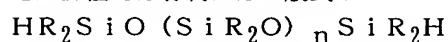
り、従って出願の開示内容に属する。本発明による、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーは、有利には25℃で粘度0. 05~500000 Pa·s、有利には25℃で0. 1~100000 Pa·s、特に有利には25℃で0. 2~10000 Pa·sを有する。

【0013】有利な実施態様は、溶剤、有利には150℃未満の有利な沸点を有する炭化水素中で、有利にはシロキサン含有率20~60質量%の濃度での本発明によるシロキサンコポリマーの製造であり、その際、本発明の範囲でこれより高いか、またはより低い濃度も含まれている。

【0014】第一のプロセス工程で使用されるオルガノシロキサン2は、有利には1分子あたり2個のSi結合水素原子を有している。

【0015】第一のプロセス工程では、1種類のオルガノシロキサン2または異なった種類のオルガノシロキサン2を使用することができる。

【0016】オルガノシロキサン2として、第一のプロセス工程では有利には一般式：

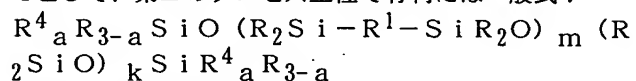


〔式中、Rは、有利には基1つあたり1~6個の炭素原子を有し、場合によりハロゲン化された、同じか、または異なった炭化水素基を表し、かつnは、有利には0または整数を表し、特に有利には7~2000の整数を表し、その際、0~2000の間のすべての整数は明確に挙げられたものとして見なさなくてはならない〕を使用する。

【0017】第一のプロセス工程では、1種類の化合物1または異なった種類の化合物1を使用することができる。

【0018】化合物1として、第一のプロセス工程で有利には、式中で R^2 が有利には基1つあたり1~25個の炭素原子を有する三価の炭化水素基を表し、かつxが3の値を表す化合物を使用する。

【0019】 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4として、第二のプロセス工程で有利には一般式：



〔式中、Rは前記のものを表し、 R^1 は、有利には基1つあたり2~10個の炭素原子を有する二価の炭化水素基、有利にはアルキレン基を表すか、あるいは有利には2~10個のSi単位を有利に有するシラン基またはシロキサン基を表し、 R^4 は、2~10個の炭素原子を有し、末端がオレフィン性不飽和の基を表し、aは、同じか、または異なっており、0または1であり、平均0. 7~1. 0であり、mは、0であるか、あるいは有利には1~10の整数であり、かつkは、0であるか、または有利には1~1000の整数である〕のポリマーを使用する。

【0020】第二のプロセス工程で、1種類の α 、 ω -

ジアルケニルシロキサンポリマー (4) または異なった種類の α , ω -ジアルケニルシロキサンポリマー 4 を使用することができる。

【0021】基Rのための例は、有利にはアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、1-n-ブチル基、2-n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基である。メチル基が有利である。

【0022】ハロゲン化された基Rのための例は、ハロゲンアルキル基、例えば有利には3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル基、2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基である。

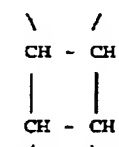
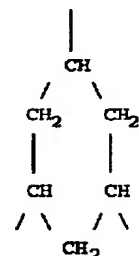
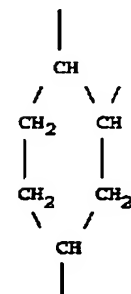
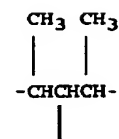
【0023】アルキル基R³のための例は、有利にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、1-n-ブチル基、2-n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基およびヘキシル基、例えばn-ヘキシル基である。有利にはR³は、水素原子である。

【0024】本発明によるアルケニル基を有するシロキサンコポリマーを製造することができる化合物1のための例は、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリビニルシクロヘキサン、3, 5-ジメチル-4-ビニル-1, 6-ヘプタジエン、1, 2, 3, 4-テトラビニルシクロブタン、メチルトリビニルシラン、テトラビニルシランであり、その際、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンが有利である。

【0025】従って基R²のための例は、有利には式：

【0026】

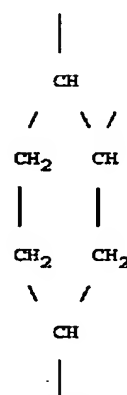
【化1】



【0027】の基であり、この場合、式：

【0028】

【化2】



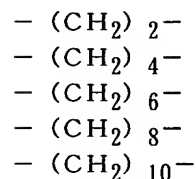
【0029】の基が有利である。

【0030】本発明によるアルケニル基を有するシロキサンコポリマーを製造することができる α , ω -ジアルケニルシロキサンポリマー 4 のための例は、 α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサン、 α , ω -ジアリルポリジメチルシロキサン、 α , ω -ジヘキセニルポリジメチルシロキサン、 α , ω -ジオクテニルポリジメチルシロキサン、ならびにオルガノシロキサン2と、ジエン、例

例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエン、1, 13-テトラデカジエン、3, 5-ジメチル-1, 6-ヘプタジエン、1, 3-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、1, 3-ジイソプロベニルベンゼン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンとからなる重付加生成物であり、この場合、 α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサンおよび α , ω -ジヘキシルポリジメチルシロキサンが有利である。

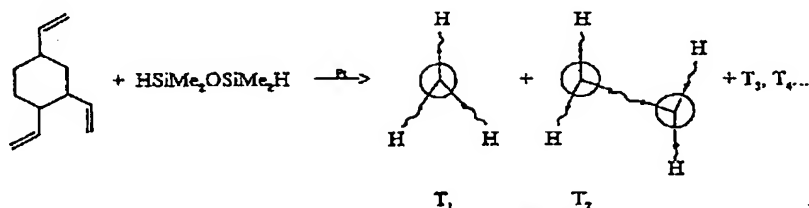
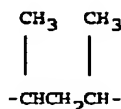
【0031】本発明による α , ω -ジアルケニルシロキサンポリマーは、目的生成物に応じて、有利には平均分子量186～約30000ドルトンを有し、この場合、1000～15000ドルトンの範囲が特に有利である。

【0032】従って基 R^1 のための例は、有利には、式：



【0033】

【化3】



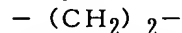
【0039】この場合、得られるシロキサンコポリマー混合物は、有利には50%より多くの個々の化合物T₁およびT₂の割合を有しており、残りは、より高度に分枝したT₃, T₄などである。

【0040】化学量論的な比率のH-Si/C=Cに応じて、シロキサンコポリマー混合物は、変動量のオルガノシロキサン2を含有しており、これは低分子量の場合は真空中で除去することができるが、さもなければ活性水素を有する成分として生成物混合物中に残留する。

【0041】脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒3は、本発明による方法でも、従来脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進するために使用することができた触媒と同じ触媒を使用することができる。触媒3は、有利には白金金属の群からの金属あるいは白金金属の群からの化合物または錯体である。このような触媒の例は、金属白金および担体、例えば二酸化ケ

【0034】および

-C₆H₄-であり、この場合、式：



の基が有利である。

【0035】オルガノシロキサン2は、第一のプロセス工程で、オルガノシロキサン2中のSi結合水素対化合物1中の脂肪族二重結合の比率が1.3～10、有利には1.5～4.0、特に有利には1.8～3.0となるような量で使用する。

【0036】オルガノシロキサン2を過剰量で使用し、従って第一のプロセス工程で有利に化合物1中のすべての脂肪族二重結合が反応するので、Si結合水素原子を有するシロキサンコポリマーが得られる。

【0037】第一のプロセス工程である、触媒3の存在下での化合物1、例えば1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンと、過剰量のオルガノシロキサン2、例えば1, 3-二水素-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンとの反応は、以下の反応図式(1)により表すことができる：

【0038】

【化4】

イ素、酸化アルミニウムまたは活性炭上に存在していてもよい微細に分散した白金、白金の化合物または錯体、例えば白金ハロゲン化物、例えばPtCl₄・6H₂O、Na₂PtCl₄・4H₂O、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、白金-アルコール錯体、白金-エーテル錯体、白金-アルデヒド錯体、白金-ケトン錯体であり、この場合、H₂PtCl₆・6H₂Oとシクロヘキサノンとからなる反応生成物、白金-ビニルシロキサン錯体、例えば検出可能な無機結合したハロゲンの含有率を有しているか、または有していない白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体、ビス-(γ -ピコリン)-白金ジクロリド、トリメチレンジピリジン白金ジクロリド、ジシクロペンタジエン-白金ジクロリド、ジメチルスルホキシドエチレン白金(II)-ジクロリド、シクロオクタジエン白金ジクロリド、ノルボルナジ

エンー白金ジクロリド、 γ -ピコリンー白金ジクロリド、シクロペンタジエンー白金ジクロリドも含む。

【0042】第一のプロセス工程で、触媒3を有利にはその都度元素白金として計算し、かつ化合物1とオルガノシロキサン2との全質量に対して、0.5～100質量ppm（百万質量部に対する質量部）の量で、有利には2～10質量ppmの量で使用する。

【0043】第一のプロセス工程は、有利には大気圧で、つまり約1020hPa（絶対）で実施するが、しかしこれより高いか、または低い圧力でも実施することができる。さらに有利には第一のプロセス工程を、温度20℃～150℃、有利には20℃～120℃で、特に有利には20℃～100℃で実施する。

【0044】少なくとも3つの脂肪族二重結合を有する化合物1、例えば1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンは、比較的高い温度で重合する傾向があるので、第一のプロセス工程で、有利には重合抑制剤、例えば4-メトキシフェノール、2, 6-ビス（*t*-ブチル）-4-メチルフェノール、フェノチアジン、ヒドロキノンまたはピロカテキンを併用することができる。この場合、重合抑制剤は有利には化合物1とオルガノシロキサン2との全質量に対して有利には10～50質量ppmの量で使用する。

【0045】第一および第二のプロセス工程で、有利には不活性有機溶剤を併用することができる。不活性の有機溶剤のための例は、トルエン、キシレン、オクタン異性体、ヘプタン異性体、ブチルアセテート、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランおよびシクロヘキサンである。

【0046】場合により併用する不活性有機溶剤は、第一もしくは第二のプロセス工程の後で留去してもよいし、あるいは反応混合物中に残留していてもよい。

【0047】 α , ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4は、第二のプロセス工程で、 α , ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4中の脂肪族二重結合対第一工程で得られた炭化水素-シロキサンコポリマー中のSi結合水素の比率が1.2～10、有利には1.5～5.0、特に有利には1.5～3.0となるような量で使用する。

【0048】 α , ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4を過剰量で使用するので、第二のプロセス工程では第一のプロセス工程で得られた炭化水素-シロキサンコポリマーのすべてのSi結合水素原子が有利に反応し、かつアルケニル基を有するシロキサンコポリマーが得られる。

【0049】第二のプロセス工程で、有利には触媒3をそれぞれ元素白金として計算し、かつ α , ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4および第一のプロセス工程で得られたSi結合水素原子を有する炭化水素-シロキサンコポリマーの全質量に対して、0.5～100質量ppm（百万質量部に対する質量部）の量で、有利には2

～10質量ppmの量で使用する。

【0050】有利には第二のプロセス工程を大気圧で、つまり約1020hPa（絶対）で実施するが、しかしこれより高いか、またはより低い圧力で実施することもできる。さらに第二のプロセス工程は有利には温度20℃～150℃、有利には20℃～120℃で実施する。

【0051】第二のプロセス工程で得られるアルケニル基を有するシロキサンコポリマーは、第三のプロセス工程でオルガノポリシロキサン5を用いて平衡することができる。

【0052】場合により第三のプロセス工程である平衡化は、使用される成分2および4の平均鎖長を増大する。

【0053】第三のプロセス工程でもより高度に分枝したシロキサンコポリマーが得られる。平衡化の際に、当業者に公知であり、かつ8～15質量%の量で存在する、官能基を有していない環式化合物の形成は回避することができないが、しかし妨げにはならない。所望の場合には、その揮発性成分（3～9個のSi原子を有する環式化合物）を、真空下および比較的高い温度で生成物混合物から除去することができる。環式化合物と同様に平衡化の際にその他の不所望であるが妨げにもならない副生成物が少量で含有されていてもよい。

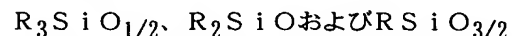
【0054】有利にはオルガノポリシロキサン5として、有利に式：



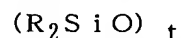
【式中、Rは上記のものを表し、かつrは、0または有利には1～1500、有利には10～300の値の整数である】の末端トリオルガノシロキシ基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、式：



【その際、Rは上記のものを表し、かつsは、有利には1～1500、有利には10～300の値の整数である】の末端ヒドロキシル基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、式：



【式中、Rは上記のものを表す】の単位からなる、場合によりヒドロキシル基を有する分枝鎖状オルガノポリシロキサン、式：



【式中、Rは上記のものを表し、かつtは3～12の整数を表す】の環式オルガノポリシロキサン、および式：



【式中、Rは上記のものを表す】の単位からなる混合ポリマーを使用する。

【0055】有利なオルガノポリシロキサン5は、有利には式 $R_3SiO(SiR_2O)_rSiR_3$ 、 $HO(SiR_2O)_sH$ および $(R_2SiO)_t$ のものであり、この場合、式 $R_3SiO(SiR_2O)_rSiR_3$ のものが特に有利である。

【0056】場合により実施される平衡化の際に使用されるオルガノポリシロキサン5と、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーの量比は、単に場合により実施される平衡化の際に生じるシロキサンコポリマー中のアルケニル基の所望の割合により、および所望の平均鎖長により決定される。

【0057】場合により実施される平衡化の際に有利には平衡化を促進する塩基性または酸性触媒を使用する。このような触媒の例は、有利にはアルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化セシウム、トリメチルベンジルアンモニウム水酸化物およびテトラメチルアンモニウム水酸化物である。アルカリ金属水酸化物が有利である。その都度使用されるアルケニル基を有するシロキサンコポリマーと使用されるオルガノポリシロキサン5との全質量に対して、アルカリ金属水酸化物を、有利には50～10000質量ppm(＝百万部あたりの部)の量で、特に500～2000質量ppmの量で使用する。

【0058】酸性触媒の例は有利には硫酸、燐酸、トリフルオロメタン酸、窒化塩化リンおよび反応条件下で固体の酸性触媒、例えば酸活性化白土、酸性ゼオライト、スルホン化された活性炭およびスルホン化されたスチレン・ジビニルベンゼン混合ポリマーである。窒化塩化リンが有利である。窒化塩化リンは、使用される有機ケイ素化合物の全質量に対して、有利には5～1000質量ppm(＝百万部あたりの部)の量で、有利には50～200質量ppmの量で使用する。

【0059】場合により実施される平衡化は、有利には100℃～150℃および大気圧、つまり約1020hPa(絶対)で実施する。しかし所望の場合には、これより高いか、または低い圧力を適用することも可能である。有利には平衡化を、その都度使用されるアルケニル基を有するシロキサンコポリマーと使用されるオルガノポリシロキサン5との全質量に対して、水と混和することができない溶剤、例えばトルエン中5～20質量%で実施する。平衡化の際に得られた混合物の後処理の前に、触媒を失活させてもよい。

【0060】本発明による方法は、バッチ式、半連続式または完全に連続式に実施することができる。

【0061】アルケニル基を有する炭化水素-シロキサンコポリマーを製造するためのプロセス工程の記載の順序に代わって、所望の場合には、第一のプロセス工程で得られた活性水素を有する炭化水素-シロキサンコポリマーの平衡化による平均分子量もしくは鎖長の増大は、これに引き続き直接第二のプロセス工程で行うこともできる。このために同一のオルガノポリシロキサン5を使用し、かつ該箇所に記載されている条件下で反応させる。有利なオルガノポリシロキサン5は、式 $R_3SiO(SiR_2O)_rSiR_3$ 、 $HO(SiR_2O)_sH$ および $(R_2SiO)_t$ のものであり、その際、式 R_3SiO

$(SiR_2O)_rSiR_3$ のものが特に有利であり、かつRは上記のものと同じものを表す。

【0062】プロセス工程のこの別の順序の場合、次いで第三のプロセス工程で、平衡化により得られた活性水素を有する炭化水素-シロキサンコポリマーと、 α 、 ω -ジアルケニルシロキサンポリマー4とを反応させ、その際、これは有利には4中の脂肪族二重結合対その前に得られたコポリマー中のSi結合水素の比率が有利には1.5～5.0、特に有利には1.5～3.0となるような量で使用する。

【0063】従ってプロセス工程のこの別の順序の場合、単に冒頭に記載された工程の順序を交換し、プロセス工程3をプロセス工程2の前に実施する。

【0064】本発明による、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーは、有利にはSi結合水素を有するオルガノポリシロキサンを用いて、ヒドロシリル化触媒の存在下で架橋させることができる。さらに本発明による、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーは、メルカプト基を有する有機ポリマーを用いて架橋させることもできる。

【0065】本発明による、アルケニル基を有するシロキサンコポリマーは、有利には以下のもの：

- (A) アルケニル基を有するシロキサンコポリマー、
- (B) Si結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、および
- (C) 脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒、ならびに場合により有利には抑制剤
- (D) を含有する架橋性組成物中で使用する。

【0066】本発明による組成物は、有利には溶剤、例えば有利には150℃未満の沸点を有し、有利にはシロキサン含有率20～60質量%の濃度の炭化水素を含有していてもよく、その際、本発明の範囲でこれより高いか、または低い濃度も一緒に含まれる。

【0067】はく離紙と結合している粘着性材料の製造は、オフライン法またはオンライン法により行う。オフライン法の場合、シリコーン組成物を紙の上に施与し、かつ架橋させ、次いでその後の工程で、通常ははく離紙をロールに巻き上げた後、およびロールの貯蔵の後で、例えばラベル用紙上に存在する粘着フィルムを、被覆した紙の上に施与し、かつ次いで接合部を押し付ける。オンライン法の場合、シリコーン組成物を紙の上に施与し、かつ架橋させ、シリコーン被膜を接着剤で被覆し、次いでラベル用紙を接着剤の上に施与し、かつ接合部を最終的に押し付ける。

【0068】本発明による組成物の場合、有利には1種類のシロキサンコポリマー(A)または異なった種類のシロキサンコポリマー(A)を使用することができる。

【0069】成分(B)として、本発明による組成物の場合にも、ビニル基を有するオルガノポリシロキサン、Si結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンおよび脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触

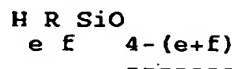
媒からなる従来公知のすべての組成物と同じSi結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを使用することができる。

【0070】有利には、オルガノポリシロキサン(B)は、少なくとも3つのSi結合水素原子を有する。

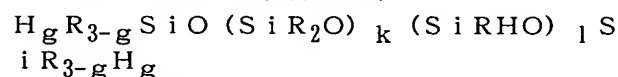
【0071】成分(B)として有利には、式：

【0072】

【化5】



【0073】【式中、Rは、上記のものを表し、eは、0または1であり、fは、0、1、2または3であり、かつe+fの総和は3以下である】の単位からなるオルガノポリシロキサン、有利には式：

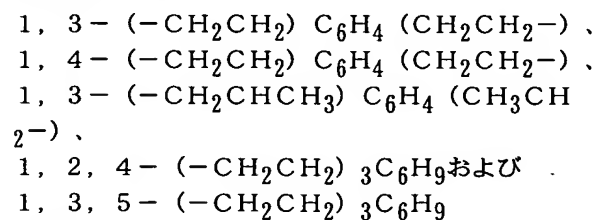


【式中、Rは上記のものを表し、gは、0または1であり、kは、0または有利には1~100の整数であり、かつlは、0または有利には1~100の整数である】のものを使用する。

【0074】オルガノポリシロキサン(B)のための例は特に、ジメチル水素シロキサン単位、メチル水素シロキサン単位、ジメチルシロキサン単位およびトリメチルシロキサン単位からなる混合ポリマー、トリメチルシロキサン単位、ジメチル水素シロキサン単位およびメチル水素シロキサン単位からなる混合ポリマー、トリメチルシロキサン単位、ジメチルシロキサン単位およびメチル水素シロキサン単位からなる混合ポリマー、メチル水素シロキサン単位とトリメチルシロキサン単位とからなる混合ポリマー、メチル水素シロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位およびトリメチルシロキサン単位からなる混合ポリマー、メチル水素シロキサン単位、ジメチル水素シロキサン単位およびジフェニルシロキサン単位からなる混合ポリマー、メチル水素シロキサン単位、フェニルメチルシロキサン単位、トリメチルシロキサン単位および／またはジメチル水素シロキサン単位からなる混合ポリマー、メチル水素シロキサン単位、ジメチルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位、トリメチルシロキサン単位および／またはジメチル水素シロキサン単位からなる混合ポリマーならびにジメチル水素シロキサン単位、トリメチルシロキサン単位、フェニル水素シロキサン単位、ジメチルシロキサン単位および／またはフェニルメチルシロキサン単位からなる混合ポリマーである。

【0075】成分(B)のその他の有利な実施態様は、Si結合水素を有するポリマー、例えば、特許出願明細書EP786463号、第5頁、第32行以降(Wa9546-S/9637-S)、「B¹」もしくは特許出

願明細書P19755151号、第4頁、第32行以降(Wa9760-S)に記載されているものである。ここで定義されているスペーサ「G」のための特に有利な実施形は、基：



である。

【0076】オルガノポリシロキサン(B)、また有利な種類のオルガノポリシロキサン(B)を製造するための方法は、一般に公知であるか、または前記の刊行物に記載されている。

【0077】オルガノポリシロキサン(B)は、有利にはアルケニル基を有するシロキサンコポリマー中のアルケニル基 $\text{---CR}^3=\text{CH}_2$ 1モルあたり、Si結合水素0.5~6、有利には1~3、特に有利には1.5~2.5グラム原子を使用し、その際、Rは上記のものを表す。

【0078】脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒(C)として、本発明による組成物においても、従来公知の組成物においても脂肪族二重結合を有するオルガノポリシロキサンを、架橋を促進するためのSi結合水素を有する化合物を用いて架橋させるために従来公知の組成物の際に使用することができたものと同じ触媒を使用することができる。

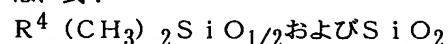
【0079】触媒(C)は、その都度元素白金金属として計算し、かつシロキサンコポリマー(A)とオルガノポリシロキサン(B)との全質量に対して、有利には5~500質量ppm(百万質量部に対する質量部)、特に10~200質量ppmの量で使用する。本発明による組成物において併用することができるその他の成分の例は、室温での脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を抑制する薬剤、いわゆる抑制剤(D)、はく離力を調整するための薬剤、溶剤、付着助剤および顔料である。

【0080】抑制剤(D)として、本発明による組成物の場合でも、従来同じ目的のために使用することができるすべての抑制剤を使用することができる。抑制剤のための例は有利には1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ベンゾトリアゾール、ジアルキルホルムアミド、アルキルチオ尿素、メチルエチルケトキシム、1012ミリバール(絶対)で少なくとも25℃の沸点を有し、かつUS-A3,445,420号に記載の少なくとも1つの脂肪族三重結合、例えば1-エチニルシクロヘキサン-1-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オ

ールおよび3, 7-ジメチル-オクト-1-イン-6-エン-3-オールを有する有機または有機ケイ素化合物、US-A 2, 476, 166号に記載の抑制剤、例えばマレイン酸ジアリルと酢酸ビニルとからなる混合物、およびUS 4, 504, 645号に記載の抑制剤、例えばマレイン酸モノエステルである。

【0081】有利には抑制剤(D)を、シロキサンコポリマー(A)とオルガノポリシロキサン(B)との全質量に対して有利には0.001~10質量%の量で使用するが、しかし特に有利には0.1~0.5質量%である。

【0082】本発明による組成物を用いて製造される粘着物質拒絶性被覆のはく離力を調整するための薬剤の例は、式：



の単位からなるシリコン樹脂、いわゆるMQ樹脂であり、その際、 R^4 は、水素原子、メチル基、ビニル基または冒頭で引用したUS-A 5, 241, 034号、第2欄、第24行以降に記載されており、従って出願の開示内容に属する基Aであり、かつ式 $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$ の単位は同じか、または異なっているもよい。式 $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$ の単位対式 SiO_2 の単位の比率は、有利には0.6~2である。シリコン樹脂は有利にはシロキサンコポリマー(A)とオルガノポリシロキサン(B)との全質量に対して5~80質量%の量で使用する。

【0083】本発明による組成物において場合により併用する溶剤は、Si結合ビニル基を有するオルガノポリシロキサン、Si結合水素を有するオルガノポリシロキサンおよび脂肪族二重結合へのSi結合水素の付加を促進する触媒からなる従来公知の組成物において使用することができたものと同一の溶剤を使用することができる。このような溶剤の例は、有利にはベンジン、例えば有利には1012ミリバール(絶対)で80℃~110℃の沸点範囲を有するアルカン混合物、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン、1~6個の炭素原子を有するハロゲン化アルカン、例えば塩化メチレン、トリクロロエチレンおよびペルクロロエチレン、エーテル、例えばジ-n-ブチルエーテル、エステル、例えば酢酸エチル、およびケトン、例えばメチルエチルケトンおよびシクロヘキサノンである。

【0084】有機溶剤を併用する場合には、有利にはアルケニル基を有するシロキサンコポリマー(A)の質量に対して、該溶剤を有利には10~95質量%、特に40~70質量%の量で使用する。

【0085】成分(A)、(B)、(C)および場合により(D)を混合する順序は、確かに決定的なものではないが、しかし実地では、成分(C)、つまり触媒を最後にその他の成分の混合物に添加することが有利であることが証明されている。

【0086】本発明による組成物の架橋は、有利には50℃~150℃で行う。本発明による組成物の場合の利点は、迅速な架橋がすでに低い温度でも達成されることである。加熱による架橋のためのエネルギー源として、有利には炉、例えば空気循環乾燥室、加熱炉筒、熱ロール、加熱プレートまたは赤外線領域の熱線を使用する。

【0087】本発明による組成物は、加熱による以外に紫外線を用いた照射により、またはUV光およびIR光での照射により架橋させることができる。紫外線として通常、有利には253.7nmの波長を有するものを使用する。200~400nmの波長を有する紫外線を放射するランプ、および有利には253.7nmの波長を有する紫外線を放射するランプが数多く市販されている。

【0088】粘着物質拒絶性にするべき表面上への本発明による組成物の塗布は、液状の物質からなる被覆を製造するために適切で、かつ多種多様に公知の任意の方法で、例えば浸漬、刷毛塗り、キャストイング、噴霧、ローラー塗布、プリントにより、例えばオフセットグラビア塗布装置、ナイフまたはドクター塗布を用いて、またはエアブラシを用いて行うことができる。

【0089】本発明による範囲で処理することができる粘着物質拒絶性にするべき表面は、任意の、室温および1012ミリバール(絶対)で固体の表面である。この種の表面の例は、有利には紙、木材、コルクおよびプラスチックフィルム、例えばポリエチレンフィルム、ポリエステルフィルムまたはポリプロピレンフィルム、天然繊維または合成繊維またはガラス繊維からなる織布または不織布、セラミック製品、ガラス、金属、ポリエチレンで被覆した紙または段ボール紙の表面であり、その際アスベスト製のものも含む。前記のポリエチレンはそれぞれ、低圧法ポリエチレン、中圧法ポリエチレン、低圧法ポリエチレンであってもよい。紙の場合、粗質紙、例えば吸水性の紙であってもよく、この場合、未処理の、つまり化学薬品および/またはポリマーの天然物質で予備処理されておらず、有利には60~150g/m²の重量を有するクラフト紙、サイジングされていない紙、叩解度の低い紙、メカニカル・パルプ、光沢処理をしていない紙またはカレンダー仕上げをしていない紙、その製造の際に乾燥つや出しシリンダ(dry glazing cylinder)の使用によりその他の煩雑な措置をしなくても片側が平滑であり、従って「片づや紙」と呼ばれている紙、非塗被紙または紙屑から製造された紙、つまりいわゆるリサイクル紙を含む。しかしまた本発明により処理すべき紙は、もちろん上質紙であってもよく、例えば吸水性の低い紙、サイジングした紙、叩解度の高い紙、木材不含の紙、カレンダー処理または光沢処理した紙、グラシン・ペーパー、硫酸紙またはプレコート紙であってもよい。該紙は粗質または上質であってもよい。

【0090】本発明による組成物は、例えばはく離紙、

裏紙および合紙を製造する際に適切であり、その際、例えばキャストフィルムまたは装飾フィルム、あるいはポリウレタン製のものを含んだ発泡材料を製造する際に使用される合紙を含む。本発明による組成物はさらに、例えば粘着テープまたは粘着シートまたは粘着ラベルの文字が書かれる側の裏側の処理のための離紙、裏紙および合紙、フィルムおよび布の製造のために適切である。本発明による組成物は、包装材料、例えば紙、ボール箱、金属フォイルおよび容器、例えば粘着性の物品、例えば接着剤、粘着質の食料品、例えばケーキ、蜂蜜、ボンボンおよび肉、ピチューメン、アスファルト、油を塗った材料および生ゴムを貯蔵および/または輸送するために意図されている、例えば段ボール紙、プラスチック、木材または鉄からなる包装材料の処理のために適切である。本発明による組成物の適用のためのその他の例は、いわゆる「トランスファー法(transfer-process)」における感圧接着剤の転写のための裏材料の処理である。

【0091】本発明による組成物は、はく離紙と結合している粘着性材料を製造するため、オフライン法によってもインライン法によっても適切である。

【0092】

【実施例】例1

a) 1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン20.0gを、活性水素の含有率H0.224%を有する α , ω -二水素ポリジメチルシロキサン423.3gと均質に混合した。室温(23℃)で白金1.0mgを、ビニルシロキサン中のカールステッド(Karstedt)触媒の溶液の形で添加した。発熱反応が開始し、該反応は数分で終了する。粘度262mm²/s(25℃)およびヨウ素価33.2を有する清澄な重付加生成物が得られる。

【0093】1kgの生成物は、Si結合水素1.30gを含有している。¹H-NMRスペクトルでC=C二重結合はもはや検出されなかった(反応率>99.8%)。

【0094】b) 第二工程で、この前駆物質71.8gと、平均分子量2670gを有する α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサン280.6gとを混合し、かつPt3.5mgをカールステッド触媒溶液として用いて開始した。強力な攪拌下で、反応容器の内部温度は22℃から37℃に上昇した。3時間の全反応時間後に99.8%を上回る反応率が達成された。該重付加生成物は、粘度280mm²/s(25℃)およびヨウ素価8.6を有する。従って生成物1kgは、ビニル基0.34meqを含有する。

【0095】例2

例1aからの前駆生成物を、高粘度のビニルポリマーの製造のためにも使用した：ヨウ素価33.2を有する該前駆生成物2.4gを、シロキサン単位635の平均鎖長の α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサンを用い

て均質化し、トルエン391gで希釈し、カールステッド触媒溶液(Pt1.2mg)を用いて開始した。室温で攪拌しているうちに、顕著な粘度の上昇が生じた。約2.5時間後に最終粘度420mm²/sが達成され、これは4週間にわたる貯蔵の際にも変化しなかった。溶液1kgは、ビニル基7.9meqを含有する。

【0096】例3

a) 例1aにおいてと同様にして、SiH官能性の前駆生成物を、トリビニルシクロヘキサン26.3gと、該箇所で使用された α , ω -二水素ポリジメチルシロキサンとから製造した。

【0097】b) 使用されるC=C二重結合の0.2mol%未満を含有していてもよい、粘度28.3mm²/s(25℃)を有する該ポリマー13.5gを、平均鎖長Si₁₇₀の直鎖状の α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサン183.8gおよびトルエン161.5gを用いて均質に混合した。

【0098】室温で、Pt2.0mgをカールステッド触媒溶液としてビニルポリマーに添加した。外部加熱なしで2時間攪拌後に、該溶液の粘度800mm²/sが達成され、かつ該溶液はビニル基含有率38meq/kgを有する。

【0099】例4

例3bにおいてと同様のポリマーを混合したが、しかし、使用比を変更した：SiH官能性前駆生成物10.0gと、ビニルポリマー111.0gおよびトルエン282.3gとを均質に混合し、かつ該箇所で使用されている触媒の60%を用いて活性化した(Pt10mg/シロキサンkg)。室温で3時間後、該ポリマー溶液は粘度3400mm²/sを達成し、かつビニル基濃度約13meq/kgを有する。

【0100】例5

a) 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン706.1gから、Pt触媒作用下に1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン合計162.9gの計量供給により、低分子量の重付加生成物を製造した。2時間にわたる供給の間に、反応器温度は23℃から還流温度まで上昇した。完全な反応のためにバッチをさらに2時間、約90℃に保持し、かつ引き続き未反応のジシロキサンを留去した。生成物は粘度47.6mm²/sを有し、かつ1kgあたりSi結合水素4.305gを有している。

【0101】b) 次いで該前駆生成物8.5gおよび例1aで使用された α , ω -二水素ポリジメチルシロキサン7.5gを、トルエン700g中、例2で使用した重合度635の α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサン300.0gからなる溶液に順次添加した。室温でカールステッド触媒溶液の形でPt3mgを用いて開始した。3時間後に355mm²/sにおいて粘度恒常が達成された。著しく拡大した¹H-NMRスペクトルにより、残留しているSi結合水素はもはや確認する

ことができなかった。清澄で無色のポリマー溶液は、
7. 5 meq/kg のビニル基含有率を有する。

【0102】例6

例5aで製造された、粘度47.6 mm²/s の重付加生成物を3.3 gの量で、例1a中で使用した α , ω -二水素ポリジメチルシロキサン2.8 gおよび重合度118を有する α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサン161.3 gならびにトルエン167.4 gと均質に混合した。23℃でカールステッド触媒溶液としての白金1.6 mgの添加後に、外部加熱なしで3時間攪拌した。該バッチは1090 mm²/s を達成し、かつすべてのSiH基の反応後に、1 kgあたりビニル官能性約52 meqを有する。

【0103】例7

比較試験で、例6からのポリマーと、粘度6000 mm²/s (30%) を有し、ラテラルなビニル基 (約105 V i M e S i O / 分子) のみを有する市販のビニルポリマーとを、それぞれ最適化した調製物で比較した。

【0104】

【表1】

個々の成分	本発明による	比 較
ポリマー溶液	10,000 g (50%)	16,667 g (30%)
抑制剤	12 g	12 g
架橋剤	173 g	267 g
トルエン	39,765 g	39,671 g
触媒	50 g	50 g
粘度 (4mm-カップ)	13,0"	33,5"

調製物の古さ：約1/2時間

ウェブの速度	移 行		特別値	
	本発明による	比 較	本発明による	比 較
50 m/分	1	1	6.8	7.3
100	1	1		
200	1	3	9.8	11.1
300	2	5	10.9	18.3

調製物の古さ：約18時間

ウェブの速度	移 行		特別値	
	本発明による	比 較	本発明による	比 較
50 m/分	1	2	2.9	8.3
100	1	2	5.0	10.0
150	1	ベタつく		-
200	1	-	6.0	-
250	4	-	8.9	-
300	ベタつく	-	-	-

【0110】本発明による調製物は、比較可能な加硫品質の場合、標準品よりも著しく迅速に加工することがで

【0105】抑制剤としてメチルブチノールを使用した。

【0106】架橋剤は、水素ジメチルシロキシ基、水素メチルシロキシ基、ジメチルシロキシ基およびトリメチルシロキシ基を有するコポリマーである。粘度は94 mm²/s であり、Si結合水素の含有率は0.6質量% である。

【0107】触媒として、 α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサン中に溶解したカールステッド触媒を使用した。Pt濃度は1質量% であり、従って調製物中でポリマーに対して100 ppm である。

【0108】トルエン中10%の溶液を、スクリーンローラー被覆装置を用いてグラシン・ペーパー (80 g/m²) 上に塗布し、かつ乾燥室中で循環空気温度180℃で硬化させた。加硫の品質は、ロールの速度の上昇の際に、移行試験 (1=移行なし~6=顕著な移行) および加硫物からまだ抽出可能な割合 (被覆の%) を用いて評価する。

【0109】

【表2】

きる。該調製物はさらに老化による活性の低下に対して著しく安定している。

- (54) 【発明の名称】 アルケニル基を有するシロキサンコポリマー、その製造方法、該シロキサンコポリマーを含有する架橋性組成物、該組成物の使用、S i 結合水素原子を有するシロキサンコポリマー、およびその製造方法